

Lycée Janson de Sailly

**Année scolaire 2014/2015**

Classe de PCSI 7

# Devoir surveillé de chimie n°1

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Dans tout ce devoir, les gaz seront toujours considérés comme parfaits.
La constante des gaz parfaits vaut : $R = 8{,}31$ J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$.

La pression atmosphérique du laboratoire sera prise égale à $P_{atm} = 1{,}013$ bar, et la température ambiante est de $\theta = 25$°C.

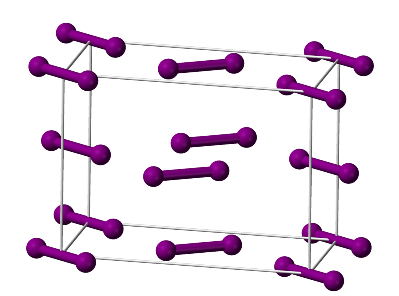
# Expérience de sublimation du diiode

## I) Introduction



Dans les conditions de température et de pression du laboratoire, le corps simple iode se présente sous forme d'un solide noir violacé (ci-contre).

Au niveau microscopique, il est constitué d'entités moléculaires de formule $I_2$, ces molécules étant liées les unes aux autres par des forces de van der Waals. Ces molécules sont arrangées comme on le voit sur la figure ci-dessous.



Le corps simple est donc symbolisé par l'espèce chimique $I_2$, et on le nomme diiode.

***Quelques données sur le diiode :***

Masse molaire : $M(I_2) = 253{,}8$ g·mol$^{-1}$
Température de fusion : 114°C
Température d'ébullition : 184°C
Solubilité massique dans l'eau à 25°C : $s_m = 330$ mg·L$^{-1}$
Pression de vapeur saturante : 13 Pa à 0°C ; 40 Pa à 25°C ; 0,027 bar à 60°C
Point critique : $\theta_C = 546$°C ; $P_C = 11{,}6$ MPa
Point triple : $\theta_T = 114$°C ; $P_T = 0{,}19$ bar

***Pictogrammes de sécurité :***



***Phrases H :***
**H312** : Nocif par contact cutané
**H332** : Nocif par inhalation
**H400** : Très toxique pour les organismes aquatiques

**1)** Donner les caractéristiques principales générales de la matière à l'état **solide**, aux points de vue microscopique et macroscopique. Le diiode solide est-il un état cristallisé ou un état amorphe ?

**2)** Tracer l'allure du diagramme de phases $(T, p)$ du diiode. Indiquer les coordonnées de tous les points connus d'après les données dont on dispose.

## II) Réalisation de l'expérience



**Photo 1**



**Photo 2**

**Description de l'expérience :**

Dans un becher de 250 mL, on introduit une masse $m = 2{,}00$ g de diiode $I_{2(s)}$. On couvre le becher d'un verre de montre, que l'on remplit d'eau liquide et de glace (**photo 1**).
Étant donnée la forme du verre de montre, on estimera à $V = 220$ mL le volume d'air effectivement présent dans le becher.
Le becher est alors placé dans un cristallisoir contenant également un mélange d'eau liquide et de glace, et on attend que l'équilibre thermique soit atteint. Le verre de montre est alors scellé sur le becher au moyen de parafilm. Le contenu du becher (cristaux de diiode et air) est alors un système fermé. Cet état initial du système sera appelé **l'état n°1**.

On retire le becher du cristallisoir eau/glace et on enlève le mélange eau-glace situé dans le verre de montre. On place alors le becher dans un bain-marie, à la température $\theta = 60$°C. On constate que l'atmosphère intérieure du becher devient progressivement violette, couleur caractéristique du diiode en phase vapeur. Lorsque la température du système a uniformément atteint $\theta = 60$°C, le système est dans **l'état n°2**.

On retire alors le becher du bain-marie, on le pose sur une table, puis on remet un mélange d'eau liquide et de glace dans le verre de montre. On constate que des cristaux fins et brillants apparaissent au contact du verre de montre, et croissent progressivement vers le bas (**photo 2**).
Lorsque les cristaux cessent de croître, on admet que la température du système atteint uniformément la température du mélange eau-glace : le système est dans **l'état n°3**.

Pour la réussite esthétique de l'expérience, le diiode ne doit à aucun moment passer à l'état liquide.

**3)** Quelle est la température du système dans l'état n°1 (température imposée par le mélange eau-glace du cristallisoir), en degrés celcius et en kelvins ?

**4)** Entre l'état 1 et l'état 2, quelle transformation physique a lieu ? La symboliser par une équation de réaction. Décrire le système dans l'état 2 : masse de solide restant, pression partielle du diiode dans la phase gazeuse, pression totale.

**5)** La transformation est-elle totale lors du passage de l'état 1 à l'état 2 ? Dans le cas contraire, proposer une masse de diiode à placer dans le becher initialement pour que la transformation soit totale.

**6)** Pourquoi faut-il chauffer au moyen d'un bain-marie, et non pas en plaçant le becher directement sur une plaque chauffante ?

**7)** Comment nomme-t-on le changement d'état qui se produit entre l'état 2 et l'état 3 ? Visualiser ces deux états sur le diagramme de phases tracé à la question 1.

**8)** Une fois l'expérience terminée, on retire délicatement le parafilm et le verre de montre, et on râcle le verre de montre pour récupérer tous les cristaux qui s'y sont déposés. On replace alors le verre de montre propre sur le becher. Peut-on recommencer l'intégralité de l'expérience à l'identique, sans ajouter de diiode supplémentaire ? Si oui, combien de fois peut-on recommencer au maximum ? Que se passera-t-il lors de la dernière tentative ?

**9)** On réalise l'expérience le nombre de fois déterminé à la question précédente ; on rassemble tous les cristaux de diiode que l'on a récupérés sur le verre de montre dans un flacon. Aura-t-on ainsi récupéré l'intégralité des $m = 2{,}00$ g de diiode introduits au départ ? Sinon, quelle masse manque-t-il ?

## III) Mise en solution aqueuse du diiode

**10)** Une fois l'expérience décrite prédecemment terminée, il faut se débarrasser du diiode. Peut-on le jeter à la poubelle ? à l'évier ?

**11)** On souhaite dissoudre le diiode dans de l'eau distillée, dans l'idée de retraiter par la suite la solution obtenue. L'équation symbolisant la dissolution est : $\mathrm{I_2}_{(s)} = \mathrm{I_2}_{(aq)}$. Quelle quantité d'eau faudrait-il utiliser pour dissoudre l'intégralité des $m = 2{,}00$ g de diiode utilisés lors de l'expérience précédente ? Commenter.

**12)** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K°_1$ de la réaction $\mathrm{I_2}_{(s)} = \mathrm{I_2}_{(aq)}$ en explicitant le raisonnement.

## IV) Élimination du diiode par traitement par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium pur se présente sous forme d'une poudre blanche très soluble dans l'eau.

On dispose d'une solution aqueuse limpide de thiosulfate de sodium, dont on note $C$ la concentration. Cette solution, que l'on appellera (S), contient les ions sodium $\mathrm{Na^+_{(aq)}}$ et thiosulfate $\mathrm{S_2O_3^{2-}}_{(aq)}$.

**13)** Écrire la formule du thiosulfate de sodium solide, puis écrire l'équation de la réaction de sa dissolution dans l'eau.

**14)** Exprimer les concentrations de chaque ion, notées $\left[\mathrm{Na^+_{(aq)}}\right]_0$ et $\left[\mathrm{S_2O_3^{2-}}_{(aq)}\right]_0$, de la solution (S) en fonction de $C$.

Afin de déterminer la valeur de $C$, on souhaite mesurer la conductivité de la solution (S).
On donne les conductivités molaires en solution suffisamment diluée, à 25°C :
Ion sodium : $\lambda_{\mathrm{Na^+}} = 50{,}1\ \mathrm{S{\cdot}cm^2.mol^{-1}}$ ; ion thiosulfate : $\lambda_{\mathrm{S_2O_3^{2-}}} = 170{,}0\ \mathrm{S{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}}$

**15)** Décrire une cellule de conductimétrie, et donner brièvement son mode d'emploi.

**16)** On dispose d'une cellule de conductimétrie, dont la constante de cellule a été déterminée par étalonnage et vaut $k = 106 \pm 1\ \text{m}^{-1}$. On plonge cette cellule dans la solution (S), et on mesure aux bornes de cette cellule une résistance de $R = 7{,}85 \pm 0{,}06\ \Omega$. En déduire la valeur de la concentration $C$ assortie de son incertitude.

*Rappel de la formule de propagation des incertitudes :*
Si $y = \lambda \times \frac{x_1 x_2}{x_3 x_4}$, où $\lambda$ est une constante précisément connue et $x_i$ des grandeurs soumises à incertitude, on montre : $\frac{\delta y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\delta x_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta x_2}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta x_3}{x_3}\right)^2 + \left(\frac{\delta x_4}{x_4}\right)^2}$

On admettra pour la suite que $C = 0{,}500\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ exactement.

La solution (S) peut être utilisée pour détruire le diiode solide.
Pour cela, on introduit la masse $m = 2{,}00$ g de diiode solide à détruire dans un becher, et on verse par-dessus un volume $V = 10{,}0$ mL de solution (S). Les ions thiosulfate réduisent alors le diiode, ce qui conduit à la formation d'ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ et d'ions iodure $I^-_{(aq)}$

**17)** Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation, en utilisant obligatoirement un nombre stœchiométrique de 1 devant $I_{2(s)}$.

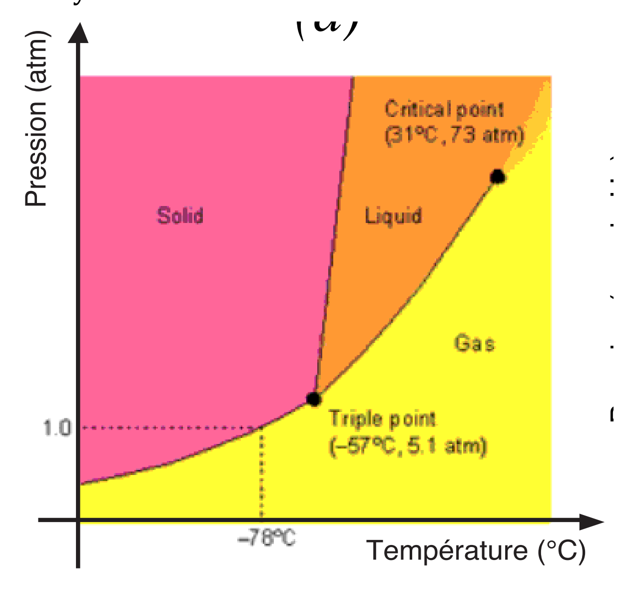
**18)** La constante d'équilibre de la réaction précédente est $K° = 2{,}8 \cdot 10^{+15}$. En déduire complètement l'état final du système : concentration de tous les ions présents dans la solution, présence ou non de diiode. Cet état final est-il un état d'équilibre chimique ?

**19)** Quel volume de solution (S) faudrait-il verser au minimum pour obtenir la disparition totale du diiode ? Comparer avec la question 11 et conclure.

## V) Cas du dioxyde de carbone

La neige carbonique est du dioxyde de carbone solide finement divisé. On va montrer qu'il serait impossible de mener la même expérience que celle décrite pour le diiode avec de la carboglace.

Le diagramme de phases du dioxyde de carbone est le suivant :




**20)** En s'appuyant sur ce diagramme de phases, décrire avec précision ce qui se passerait si on plaçait de la neige carbonique, initialement à $-80$°C, dans un becher au laboratoire : évolution de la température, transformation observée…

**21)** Proposer des conditions de pression et de température permettant d'obtenir du dioxyde de carbone supercritique. Quelles sont les caractéristiques de cet état ? Est-il utilisé dans l'industrie ? Quels pourraient en être les avantages ? Comparer avec du diiode supercritique…